## **OPTICAL RECORDING MEDIUM**

Publication number: JP10143919
Publication date: 1998-05-29

Inventor: VOSH

YOSHIDA OSAMU; KITAORI NORIYUKI; MIYAMURA

TAKESHI; SUZUKI KOICHIRO; ONDA TOMOHIKO

Applicant: K

KAO CORP

Classification:

- international: C23C14/14; G11B7/24; G11B7/258; C23C14/14;

C23C14/14; G11B7/24; C23C14/14; (IPC1-7):

G11B7/24; C23C14/14

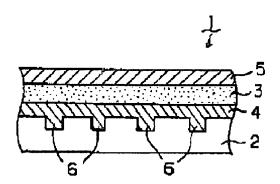
- European:

**Application number:** JP19960296145 19961108 **Priority number(s):** JP19960296145 19961108

Report a data error here

#### Abstract of **JP10143919**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical recording medium which has a reflection film having high reflectivity and excellent corrosion resistance and is low in cost by forming the reflection film of the optical recording medium provided with the reflection film on a substrate of a thin film having a compsn. formed by incorporating a specific ratio of Al into Cu. SOLUTION: A compact disk (CD-R) 1 which is one form of the optical recording media is formed by laminating a dyestuff film 4 as a recording layer, reflection film 3 and a protective film 5 in this order on the substrate 2 transparent to the light to be used. The reflection film 3 is formed of the thin film having the compsn. contg. 70 to 90atm.% Cu and 1 to 30atm.% Al. This reflection film 3 preferably contains 0.1 to 10atm.% at least one kind of the elements selected from Fe, Ni and Mn in terms of the improvement in the corrosion resistance. The reflection film 3 is formed by a sputtering method, etc., on the dyestuff film 4 and the film thickness thereof is preferably 50 to 150nm.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

## (11)特許出願公開番号

# 特開平10-143919

(43)公開日 平成10年(1998) 5月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI		
G11B 7/	/24 5 3 8	C 1 1 B	7/24 5 3 8	E
C 2 3 C 14/	/14	C 2 3 C	14/14	D

### 審査請求 未請求 請求項の数8 〇L (全 6 頁)

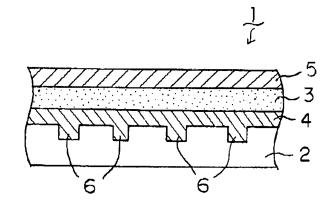
(21)出顯番号	特顯平8-296145	(71)出顧人	000000918		
			花王株式会社		
(22) 出顧日	平成8年(1996)11月8日	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番			
		(72)発明者	吉田 修		
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会		
			社研究所内		
		(72)発明者	北折 典之		
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会		
			社研究所内		
		(72)発明者			
			栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会		
			社研究所内		
		(74)代理人	弁理士 羽鳥 修 (外1名)		
			最終質に続く		

# (54) 【発明の名称】 光記録媒体

# (57)【要約】

【課題】 高反射率でしかも耐蝕性に優れた反射膜を有 する低コストの光記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上に反射膜が設けられた光記録媒体 において、反射膜が、Cuを70~99原子%、A1を 1~30原子%含有する組成の薄膜からなることを特徴 とする光記録媒体。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に反射膜が設けられた光記録媒体において、反射膜が、Cuを70~99原子%、Alを1~30原子%含有する組成の薄膜からなることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 上記反射膜が、さらにFeNi及VM n から選択される少なくとも 1 種の元素を $0.1\sim10$  原子%含有する組成の上記薄膜からなる、請求項1 記載の光記録媒体。

【請求項3】 上記反射膜が、 $Cue70\sim90原子%$ 、 $Ale1\sim20原子%$ 、Fe及びNiの少なくともいずれかを0.5~10原子%(但し、<math>FeとNiとの合計量は10原子%を越えない)を含有する組成の上記薄膜からなる、請求項2記載の光記録媒体。

【請求項4】 上記反射膜が、Cuを70~90原子 %、Alを1~20原子%、Mnを0.1~5原子%含有する組成の上記薄膜からなる、請求項2記載の光記録 媒体。

【請求項5】 上記反射膜が、 $Cu & 70 \sim 90$ 原子%、 $A1 & 5 \sim 15$ 原子%、 $Fe & 1 \sim 8$ 原子%、 $Ni & 0.5 \sim 7$ 原子%、 $Mn & 0.1 \sim 5$ 原子%(但し、Fe & Mnの合計量は10原子%を越えない)を含有する組成の上記薄膜からなる、請求項2記載の光記録媒体。

【請求項6】 反射膜が、Cu、Al、Fe、Ni、Mnの合計含有量が98原子モル%以上の組成の薄膜からなる、請求項1~5のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項7】 上記基板と上記反射膜の中間に記録層としての色素膜が設けられている、請求項1~6のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項8】 上記基板に複数のピットが形成されており、これらピットによって情報が光により読み取り可能に記録されている、請求項 $1\sim6$ のいずれかに記載の光記録媒体。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、高反射率かつ耐蝕 性に優れた反射膜を有する光記録媒体に関する。

[0002]

【従来の技術】ディスクに直接記録することができる記録可能領域を備えた光記録媒体、例えば記録可能コンパクトディスクは記録可能であると共に、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブ等で再生可能である。

【0003】上記記録可能なコンパクトディスクの1種であるCD-Rの反射膜には、Au又はAuを主成分とする合金が使用されている。Au又はAuを主成分とする合金からなる反射膜は、記録された情報を読み出すためのレーザ波長780nmに対して、色素記録層が存在しても65%以上の高反射率を実現でき、かつ高耐腐蝕

性を有する。しかしながら、Au又はAuを主成分とする合金からなる反射膜は高価であるので、上記CD-Rのコスト上昇の一因となっている。

【0004】一方、安価なAg、Cu、A1等の金属及びこれらを主成分とする合金を反射膜として用いた場合には、耐腐蝕性に劣るので、腐蝕に基づく反射率の低下、エラーの増加等のディスクの性能が経時変化する。従って、高反射率かつ耐腐蝕性に優れ、しかも安価な反射膜の出現がCD-Rに対して望まれていた。

【0005】特開平2-128332号は、記録用ビームの照射を受けて相変化を生ずる情報記録用薄膜に近接もしくは隣接した保護層に接して、A1、Cu、Ag及びAuよりなる群より選択される少なくとも1種とTi、Fe、Ni等を包含する元素群から選択される少なくとも1種とを主成分とする薄膜を有する情報記録部材を開示しているが、当該発明では金系合金が最良と確認されており、CuとA1から成る反射膜は実質的に開示も示唆もされていない。

【0006】金型を用いて基板にピットを転写して製造されるCD-AudioやCD-ROM等のコンパクトディスク(以下CDともいう)の反射膜には構造上それ程高反射率が必要とされないので、Alが通常用いられている。

【0007】しかしながら、たとえば有機系色素を記録膜として有するCD-R等の光ディスクでは、当該色素によって光が吸収されるため、上記コンパクトディスクよりも反射率の高い反射膜が必要とされ、前述のように、CD-Rでは通常Auが反射膜として使用されている。反射率のみを考えるならば、Agの方がAuよりも反射率は高い。しかし、AgはAuよりも耐蝕性に劣り、経時的に反射率が低下するので、Agのみから成る反射膜は、CD-Rの反射膜としては不適であり、結局、CD-Rの反射膜としては依然として高価なAuが使用されているのが現状である。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的 は、高反射率でしかも耐蝕性に優れた反射膜を有し、且 つ低コストの光記録媒体を提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、意外にもCuに対して特定量のAIを含有させた薄膜が高反射率でしかも耐蝕性に優れるという事実を知見した。本発明は、上記知見に基づきなされたもので、基板上に反射膜が設けられた光記録媒体において、反射膜が、Cuを70~99原子%、AIを1~30原子%含有する組成の薄膜からなることを特徴とする光記録媒体を提供することにより、上記目的を達成したものである。

【0010】上記のような薄膜が、耐蝕性に優れ、かつ 高反射率の光記録媒体用反射膜を与えるという事実は従

低下する。

来知られておらず、驚くべき事実であった。また上記組成の反射膜は、金に類似した色を呈し、審美的に優れた光記録媒体を与える。以下、本発明の光記録媒体について詳細に説明する。

#### [0011]

【発明を実施するための形態】本発明における光記録媒体は、基板上に反射膜が設けられた構造を有し、光によって情報を記録し得るもの、記録された情報を光によって読み取り得るもの、光によって記録を消去しあるいは書き換え得るもの等を包含する。

【 O O 1 2 】光記録媒体の具体例としては、記録層として色素薄膜を有する記録可能な光ディスク(C D - R)、基板上に形成されたピットにより情報が記録され、光により記録された情報を読み取ることが可能なコンパクトディスク(C D)、その他記録の消去および書き換え可能な光磁気ディスク(M D あるいはM O)、相変化型光ディスク(P D、C D - E)等を挙げることができる。

【0013】まず、本発明の光記録媒体の一つの態様である記録可能なコンパクトディスク(CD-R)について、〔図1〕を参照しながら説明する。〔図1〕は、CD-Rの半径方向の模式断面図であり、使用する光に対して透明な基板2上に、記録層としての色素膜4、反射膜3及び保護膜5がこの順序で積層している。

【0014】基板2を形成する材料としては、ポリカーボネート、ポリメタクル酸メチル等のプラスチック及びガラス等を挙げることができる。なかでもポリカーボネートが好ましい。基板2の厚さは通常、1.2mmである。そして、レーザの照射ガイドとして作用する螺旋状の案内溝6が設けられているものが通常用いられる。

【0015】色素膜4の色素としては、光、例えばレーザのエネルギーを吸収して光学定数が変化するものであれば、特に制限されない。具体的には、有機色素であるシアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間CTコンプレックス系色素等が好適に用いられる。これらは単独であるいは併用して用いることができる。また、色素膜4には、酸化防止剤、バインダー等を添加することができる。

【0016】有機色素を含有する色素膜4の形成法としては、有機色素を有機溶媒に溶解して、透明基板2上にスピンコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。色素膜4の膜厚は、レーザ等の記録するために用いられる光のエネルギーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、反射膜3の光学物性及び色素膜4の材質等に応じて適宜選

択され、通常、120~150nmの範囲である。 【0017】本発明において反射膜3は、Cuを70~99原子%、Alを1~30原子%含有する組成の薄膜からなる。上記で特定された薄膜の組成範囲は、高反射率及び耐蝕性の反射膜を与える上で重要であり、上記組成を満たすことにより、上記特性において優れる。Cu含量が99原子%を越えるかもしくはAl含量が1原子%未満であると耐蝕性が低下し、Cu含量が70原子%未満もしくはAl含量が30原子%を越えると反射率が

【0018】また、耐蝕性向上の観点から、該薄膜は、 Fe、Ni及びMnから選択される少なくとも1種の元 素を0.1~10原子%含有することが好ましい。ま た、Fe、Ni及びMnの全てを含有する方がさらに好 ましい。そして薄膜の組成は、Cu、Al、Fe、Ni 及びMnの合計含有量が、反射率及び耐蝕性の観点か ら、好ましくは98原子%以上であり、より好ましくは 99原子%以上である。換言すれば、本発明において反 射膜を構成する薄膜は、Cu、Al、Fe、Ni及びM n以外の元素、例えば、金、白金、パラジウム、チタ ン、モリブデン、タンタル、ジルコニウム、バナジウ ム、タングステン等を本発明の目的を損なわない範囲内 で含有することができるが、それらの元素の合計量は2 原子%以下が好ましく、1原子%以下がより好ましい。 【0019】反射膜を構成する薄膜の好ましい組成とし て、下記の、(イ)~(二)を挙げることができる。 (イ) Cuを75~95原子%、A1を5~25原子% 含有する組成。

(ロ)  $Cu & 75 \sim 90$  原子%、 $Al & 1 \sim 17$  原子%、Fe & W i の少なくともいずれか $e & 0.5 \sim 8$  原子%を含有する組成(但し、Fe & e & N i の合計含有量は、8 原子%を越えない)。

(ハ) Cuを75~90原子%、Alを5~17原子%、Mnを0.5~8原子%含有する組成。

(二) Cuを70~90原子%、A1を5~15原子 %、Feを1~8原子%、Niを0.5~7原子%、M nを0.1~5原子%含有する組成(但し、FeとMn の合計含有量は、10原子%を越えない)。

上記(イ)~(二)の組成の薄膜のうち、(ロ)~ (二)の組成の薄膜が、反射膜の耐蝕性に優れる点で好ましく、特に(二)の組成の薄膜が、反射膜に高耐蝕性を与える点で好ましい。

【0020】なお、本発明に係る上記反射膜を構成する 薄膜は、各金属成分の合金の形態〔本発明でいう合金と は、岩波理化学辞典(1981年2月24日発行の第3 版増補版)の合金の項目で定義されたものを意味す る〕、各金属成分の混合物の形態、あるいは、各金属成 分の単体からなる薄膜が積層された形態のいずれでもよ い。また、それらが合併された形態でもよいが、蒸着法 による薄膜形成が簡便である。 【0021】上記反射膜3は、上記色素膜4上に直接又は他の膜を介して、それ自体公知のスパッタリング法、真空蒸着法により形成することができる。上記反射膜3の膜厚は、50~150nmとするのが好ましい。

【0022】さらに必要に応じて、上記反射層膜3の表面に対してトリアジンチオール系化合物等の表面処理剤による表面処理を行ってもよい。

【0023】上記反射膜3上に形成する保護層5としてはアクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性の材料を用いるのが好適であり、通常、反射膜上にスピンコート法により厚み2~20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成することができる。

【0024】次に本発明の光記録媒体の他の一つの態様である、基板に形成された複数のピットの組合せにより情報が記録されており、光により該記録情報を読み取るコンパクトディスク(CD)について、〔図2〕を参照して説明する。〔図2〕は、CDのトラック方向の模式断面図であり、使用する光に対して透明な基板2に反射膜3、及び保護膜5がこの順序で積層されている。

【0025】上記基板2を形成する材料としては、CD-Rについて記載したものを用いることができ、好ましくはポリカーボネートである。基板2の厚さもCD-Rの場合について記載した厚さである。上記基板には、複数のピット7が存在し、これらのピットにより情報が記録されている。

【0026】反射膜3の組成、反射膜の膜厚及び反射膜の形成法等は、CD-Rについて記載したことが好ましい態様を含めて適用され得る。さらに保護膜についてもCD-Rについて記載したことが適用され得る。

【〇〇27】以上説明した本発明の上記光記録媒体は、上記反射膜の反射率がCD-R規格を満たす程に大であるので、読み取り時において高い出力が得られる。このことによって光記録媒体を設計する上で、例えばCD-Rの場合の色素の選択の幅が広がる利点がある。またCDドライブを設計する場合でも、読み取り時に使用するレーザー光の種類の選択の幅が広がり、さらに、何らかの理由でレーザー光のパワーが多少低下しても、それを継続して使用できる等の設計上の利点が生じる可能性もある。また、上記反射膜は耐蝕性に優れるので、時間の経過に伴う反射率の低下及び読み取りエラーの発生の増加が抑制される。しかも、上記反射膜は安価なので、光記録媒体のコスト低減への寄与が大である。

[0028]

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例により制限されるものではない。 〔実施例1〕

(1) CD-Rの作製

透明基板として、記録可能コンパクトディスク(CD-R)用に、周期的に蛇行したトラッキング溝(案内溝)を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

下記構造式(1)

[0029]

【化1】

構造式(1)

【0030】で示されるシアニン色素をメチルセルソルブ溶媒に、2.2重量%(対溶媒重量%)溶解し沪過した後、上記基板上にスピンコート法により塗布した。塗布後、色素膜中の溶媒を完全に蒸発させるために、80℃のオーブン中で10分間乾燥を行い、色素膜を形成した。色素膜の膜厚は、120nmとした。次いで、色素膜上に反射膜として、厚さ100nmのCuーAlーFeーMn薄膜(Cu含有量83原子%、Al含有量11原子%、Fe含有量4原子%、Ni含有量1原子%、Mn含有量1原子%)を、抵抗加熱ルツボを用いたフラッシュ蒸着法により形成した。さらに、反射膜上に、紫外線硬化性樹脂SD-1700(大日本インキ化学社製)をスピンコート法により3μmの厚さに塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて保護膜を形成し、CD-Rを作製した。

【0031】(2)CD-Rの性能評価

得られたCD-Rに、光ディスク評価装置DDU-1000(パルステック社製)を用いてEFM信号の記録を行った。次に温度80℃、湿度90%RHの環境下に、記録を行ったCD-Rを1000時間放置した。この高温高湿環境下に放置する前後で、反射率及びC1エラー(1秒当たりの平均エラー発生個数)を測定した。その結果を〔表1〕に示す。

【0032】 〔実施例 $2\sim5$ 及び比較例 $1\sim4$ 〕反射膜として、〔表1〕に示される組成のものを用いる他は、実施例1を繰り返した。作製したCD-Rの性能を〔表1〕に示した。

[0033]

【表1】

		反射膜相成 (原子%)			反射率(%)		C   エ ラ ー (平均発生個数)			
		Cu	Αl	Fe	Ni	Mn	前",	後2)	前1)	接2>
	1	8 3	11	4	1	1	6 9	6 8	3	11
実	2	9 0	5	2	3	2	8 8	6 6	2	17
施	3	7 5	15	7	2	1	6 8	67	3	8
例	4	8 0	2 0	0	0	0	6 9	6 5	2	15
	5	7 9	10	0	4	0	68	6 5	3	18
比	1	5 5	2 0	10	10	5	4 8	47		
較	2	100	0	0	0	0	7 2	5 7	2	230
	3	Ag=100				7 3	60	2	220	
رر	4	8 5	0	1 5	0	0	68	5 2	5	230

注):1) 高温高温環境放置前 2) 高温高温環境放置後

【0034】〔表1〕の結果から、下記(1)~(3)の事実が明らかである。

- (1) 本発明で特定された組成の反射膜を有するCD-Rは、(イ) 反射率が高く、高温高湿環境下に長時間放 置しても、その値を高レベルで保持することができ、
- (ロ) C1エラーの発生個数は、上記環境下に長時間放置しても、あまり増加しない。
- (2) 本発明で特定された範囲外の組成の反射膜を有するCD-R(比較例1)は、反射率が著しく低く、耐蝕性試験を行うまでもなかった。
- (3) Cu又はAgからなる反射膜を有するCD-R (比較例2及び3)は、当初の反射率は高いが、高温高 湿環境下に長時間放置すると、反射率が相当低下し、C 1エラーの発生個数は著しく増大する。

以上の事実は、本発明の光記録媒体に使用した特定組成の反射膜が反射率が高く、耐蝕性に優れることを意味している。

[0035]

【発明の効果】本発明によれば、高反射率でしかも耐蝕性に優れた反射膜を有する低コストの光記録媒体が提供される。また、上記反射膜は金に類似した色を呈し、審美的に優れた光記録媒体が得られる。

[0036]

【図面の簡単な説明】

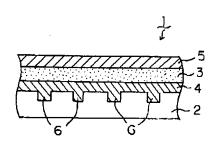
【図1】CD-Rの半径方向の模式断面図である。

【図2】CDートラック方向の模式断面図である。

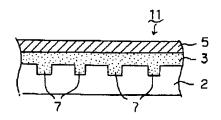
【符号の説明】

- 1 CD-R
- 2 基板
- 3 反射膜
- 4 色素膜
- 5 保護膜
- 6 案内溝
- 7 ピット
- 11 CD

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 幸一郎

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会 社研究所内

(72) 発明者 恩田 智彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会

社研究所内